



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

P 03 / 0 5049

REC'D 08 JUL 2003

WIPO PCT

10 / 519743

28 DEC 2004

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02014421.8

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

DEN HAAG, DEN
THE HAGUE,
LA HAYE, LE

27/06/03



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

**Blatt 2 der Bescheinigung
Sheet 2 of the certificate
Page 2 de l'attestation**

Anmeldung Nr.:
Application no.: 02014421.8
Demande n°:

Anmeldetag:
Date of filing: 28/06/02
Date de dépôt:

Anmelder:
Applicant(s):
Demandeur(s):
AMMONIA CASALE S.A.
CH-6900 Lugano-Besso
SWITZERLAND

Bezeichnung der Erfindung:
Title of the invention:
Titre de l'invention:

Method and apparatus for ammonia synthesis gas production

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:
State:
Pays:

Tag:
Date:
Date:

Aktenzeichen:
File no.
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:
International Patent classification:
Classification internationale des brevets:

C01B3/02, C01C1/04, B01F5/04, C01B3/52

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten:
Contracting states designated at date of filing:
Etats contractants désignés lors du dépôt:

AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE/TR

Bemerkungen:
Remarks:
Remarques:

See for the original title of the application, page 1 of the description.

Titolo: Metodo e apparecchiatura per la produzione di ammoniaca di sintesi.

DESCRIZIONE

Campo di applicazione

- 5 La presente invenzione si riferisce, nel suo aspetto più generale, ad un metodo e relativa apparecchiatura per la produzione di ammoniaca mediante reazione catalitica di gas di sintesi, comprendente idrogeno ed azoto, e preventivamente pressurizzato in un appropriato compressore a due o più stadi.
- 10 In particolare questa invenzione concerne un metodo del tipo suddetto in cui è prevista una fase di purificazione del gas di sintesi mediante separazione dell'acqua e dell'anidride carbonica in esso contenute, effettuata in corrispondenza di uno stadio intermedio di detto compressore.
- 15 Più in particolare la presente invenzione si riferisce ad un metodo del tipo considerato, in cui il gas di sintesi viene prelevato in uscita da un prescelto stadio di detto compressore, viene purificato e raffreddato ad una prefissata temperatura, mediante lavaggio con ammoniaca liquida, sostanzialmente anidra, e poi viene di nuovo alimentato in ingresso in
- 20 uno stadio di detto compressore, successivo a quello di prelievo.

Arte nota

- 25 E' noto come, relativamente alla produzione di ammoniaca, siano state dedicate, negli ultimi tempi, notevoli risorse alla innovazione di impianti e processi con l'intento principale di ridurre i costi operativi e di investimento riconosciutamente rilevanti, il principale dei quali è costituito dal consumo di energia.

E' noto inoltre che, sempre al suddetto scopo, una particolare attenzione è stata dedicata alla alimentazione del gas di sintesi al reattore; tenuto conto del fatto che le performances del reattore sono

così fortemente influenzate dal contenuto di ammoniaca nel gas alimentato all'ammonia converter e dalla purezza di tale gas, vale a dire dalla quantità di composti ossigenati come H_2O e CO_2 in esso presenti, al punto che dette "impurezze" devono essere praticamente eliminate dal gas (gas di alimentazione più gas di riciclo).

Per una tale purificazione, i metodi più largamente adottati dalla tecnica nota sono basati sull'impiego di ammoniaca liquida di riciclo per una fase di lavaggio e contemporaneo brusco raffreddamento del gas di sintesi, che viene successivamente inviato al reattore. Ma oltre ai rilevanti costi di conduzione della chilling unit e della ricondensazione dell'ammoniaca ivi vaporizzata, i suddetti metodi implicano maggiorati costi per la necessaria successiva fase di riscaldamento del gas purificato alla prefissata temperatura di ingresso nel reattore.

Per ridurre se non proprio evitare una tale dissipazione di energia, nei più comuni sistemi di purificazione sono state utilizzate unità basate sull'impiego di vagli molecolari; ma, a fronte di una riconosciuta efficacia, detti sistemi implicano sempre altissimi costi operativi e di investimento.

Recentemente è stato suggerito di sottoporre il gas di sintesi ad un lavaggio con ammoniaca liquida effettuato tra il primo ed il secondo stadio del compressore a due stadi previsto per la necessaria compressione del gas stesso (da 80 a 150 bar loop pressure), oppure tra il secondo ed il terzo stadio di un compressore a tre stadi (da 150 a 250 bar loop pressure). Nel gergo del settore, questi stadi di compressione sono indicati quali stadi di compressione del gas di sintesi "make-up", ai quali si associa lo stadio finale di compressione cosiddetto di riciclo in quanto viene utilizzato per la compressione ed il riciclo al reattore dei gas non reagiti provenienti dalla sezione di sintesi così come del gas di make-up compresso.

In particolare, nel brevetto PCT WO 01/66465 è descritto un metodo di purificazione del tipo suddetto effettuato mediante una colonna a piatti alimentata in controcorrente da ammoniaca liquida e da un flusso continuo di gas di sintesi proveniente dal primo stadio di un prescelto

compressore, e dove il gas purificato è poi direttamente inviato alla aspirazione del secondo stadio dello stesso compressore.

Pur se vantaggioso per alcuni aspetti, il metodo di purificazione secondo l'arte nota presenta diversi riconosciuti inconvenienti tecnici.

5 Innanzitutto, il gas di sintesi che attraversa la colonna di lavaggio per la sua purificazione subisce una predeterminata perdita di carico (pressure drop). Perdita di carico che deve venire necessariamente recuperata a valle di tale lavaggio con conseguenti consumi energetici del compressore. Inoltre, questo tipo di purificazione causa una

10 sensibile evaporazione dell'ammoniaca liquida di lavaggio che viene così assorbita dal flusso di gas di sintesi e quindi inevitabilmente riciclata al reattore a scapito della resa di conversione dello stesso. Una riduzione nella resa di conversione del reattore ha, tra l'altro, quale conseguenza, un aumento della quantità di sostanze non reagite da dover separare

15 dal flusso di ammoniaca prodotta e da riciclare al reattore, con conseguenti sovraccarichi alle sezioni preposte a tali operazioni e elevati consumi energetici.

Sommario dell'invenzione

Il problema che sta alla base della presente invenzione è quello di

20 mettere a disposizione un metodo per la produzione di ammoniaca di sintesi del tipo più sopra considerato, in cui il sistema di purificazione del gas di sintesi ha caratteristiche funzionali tali da superare gli inconvenienti più sopra citati con riferimento alla tecnica nota ed in particolare tali da consentire un sostanziale risparmio energetico nei

25 confronti dei metodi fino ad ora attuati.

Questo problema è risolto secondo l'invenzione da un metodo per la produzione di ammoniaca mediante reazione catalitica di gas di sintesi pressurizzato in un appropriato compressore a più stadi, ciascuno dei quali è munito di ingresso e uscita per detto gas di sintesi, il quale

30 metodo include una fase di purificazione mediante ammoniaca liquida di detto gas di sintesi da acqua e anidride carbonica in esso contenute, caratterizzato dal fatto che detta purificazione comprende le fasi operative di:

- predisporre un miscelatore gas-liquido in comunicazione di fluido, da una parte con l'uscita di un primo stadio di detto compressore o con l'uscita di uno stadio intermedio di esso e, dall'altra parte, con l'ingresso di uno stadio immediatamente successivo a detto primo stadio o a detto stadio intermedio, detto miscelatore avendo un tratto di sezione trasversale ridotta, esteso per una prefissata lunghezza assiale,
- alimentare assialmente in detto miscelatore un flusso di gas di sintesi in uscita da detto primo stadio o da detto stadio intermedio contemporaneamente ad un flusso di ammoniaca liquida, detti flussi essendo coassiali ed in equicorrente,
- separare gas di sintesi sostanzialmente anidro dalla miscela di detti flussi in uscita da detto miscelatore ed inviare detto gas in ingresso a detto stadio successivo a detto primo stadio o a detto stadio intermedio.

Vantaggiosamente detto flusso di gas di sintesi viene raffreddato ad una temperatura compresa tra $+8^{\circ}/-20^{\circ}\text{C}$, prima di essere alimentato in ingresso a detto miscelatore.

Le caratteristiche ed i vantaggi del metodo della presente invenzione risulteranno maggiormente dalla descrizione che segue di un esempio di attuazione di esso, fatta con riferimento ai disegni allegati dati a titolo indicativo e non limitativo.

Breve descrizione dei disegni

- La figura 1 rappresenta schematicamente un impianto per la produzione di ammoniaca comprendente una apparecchiatura per la compressione e purificazione del gas di sintesi previste nel metodo di produzione di ammoniaca della presente invenzione;
- La figura 2 rappresenta una vista in sezione trasversale in scala ingrandita di un dettaglio dell'impianto per la produzione di ammoniaca di figura 1.

Descrizione dettagliata

Con riferimento alle figure, con P è schematicamente indicato nella sua globalità un impianto per la produzione di ammoniaca comprendente una apparecchiatura per l'attuazione del metodo della presente
5 invenzione, comprende un compressore a più stadi, del quale è raffigurato il solo asse A longitudinale, e dove con 1 e 2 sono schematicamente indicati due stadi successivi di esso, allineati ed adiacenti su detto asse A. Preferibilmente, ma non limitativamente, un tale compressore è un compressore a due stadi, di cui uno cosiddetto di
10 compressione del make-up gas ed uno stadio finale di compressione cosiddetto di riciclo.

Lo stadio 1 ha ingresso 1a (o estremità di aspirazione) in comunicazione di fluido con una sorgente 3, di gas di sintesi, attraverso una linea 4 ed ha uscita 1b (o estremità di mandata) in comunicazione di fluido con un
15 primo separatore gas-liquido 5, attraverso una linea 6 ed un gruppo di raffreddamento 7.

Lo stadio 2 ha un primo ingresso 2a in comunicazione di fluido con la testa 8a di un secondo separatore gas - liquido 8, attraverso una rispettiva linea 9, ed un secondo ingresso 2b in comunicazione di fluido
20 con la testa 10a di un terzo separatore gas-liquido 10, attraverso una linea 11 ed un gruppo di raffreddamento 12. L'uscita 2c di detto stadio 2, è in comunicazione di fluido con la testa 13a di un reattore 13 di sintesi dell'ammoniaca, attraverso una linea 14 ed un rispettivo gruppo di raffreddamento 15.

25 In accordo con una caratteristica della presente invenzione, l'apparecchiatura di Fig. 1 comprende un miscelatore 16, in comunicazione di fluido, da una parte, con detto separatore 8, attraverso una linea 17 e, dall'altra parte, con la testa 5a del separatore 5, attraverso una linea 18 e rispettivo gruppo di raffreddamento 19.

30 E' da notare che, nel caso esemplificato di compressore del gas di sintesi a due stadi, detto miscelatore 16 è posizionato tra il primo ed il secondo stadio. Inoltre, esso è preferibilmente disposto in posizione

sostanzialmente orizzontale rispetto alla base (ground) dell'impianto P.

Il gas di sintesi in uscita dal primo stadio 1 di compressione, viene alimentato al gruppo di raffreddamento 7 e quindi al separatore 5, dove la maggior parte dell'acqua viene separata dal gas e scaricata tramite il condotto 20.

Un flusso di detto gas di sintesi, così deidratato, viene avviato al gruppo di raffreddamento 19. Vantaggiosamente, a monte dell'ingresso in tale gruppo 19, al gas di sintesi viene addizionato un flusso di ammoniaca liquida (in pressione), di piccola portata, prelevata a valle del separatore 10 e riciclata tramite la linea 21. Ciò allo scopo di evitare il congelamento (freezing) nel successivo gruppo di raffreddamento 19 a bassa temperatura.

La quantità di ammoniaca liquida è tale da assicurare, dopo raffreddamento, una concentrazione di ammoniaca nella fase liquida compresa tra 25% e 50%, il resto essendo acqua.

In uscita dal gruppo di raffreddamento 19, il gas di sintesi risulta raffreddato a $+8^{\circ}/-20^{\circ}\text{C}$ ed in tale condizione viene assialmente alimentato nel miscelatore 16.

Contemporaneamente al gas di sintesi, in detto miscelatore viene alimentato (iniettato) tramite una linea 21a un flusso di ammoniaca liquida (in pressione), la cui portata è calcolata per effettuare un efficace "lavaggio" di detto gas, così da liberarlo dall'acqua in esso contenuta. Questo flusso 21a di ammoniaca liquida è derivato dalla linea di riciclo 21, precedentemente citata.

Vantaggiosamente il detto flusso 21a di ammoniaca liquida è alimentato nel miscelatore 16 coassialmente ed in equicorrente al gas di sintesi. La temperatura del gas di sintesi viene così preferibilmente abbassata a $-20^{\circ}/-27^{\circ}\text{C}$.

In accordo con una caratteristica della presente invenzione, un tratto 16a di prefissata lunghezza assiale del suddetto miscelatore 16, ha sezione trasversale ridotta. Nel tratto 16a, i flussi di ammoniaca liquida

e di gas reagenti vengono vantaggiosamente accelerati e miscelati tra loro (zona di miscelazione). Preferibilmente, il tratto a sezione trasversale ridotta 16a è seguito da un secondo tratto 16b a sezione trasversale costante, di prefissata lunghezza assiale, per la diffusione di tali flussi. Il tratto 16b sbocca a sua volta in un terzo tratto di prefissata lunghezza assiale, 16c, a sezione trasversale crescente, così da rallentare la velocità dei fluidi una volta miscelati.

A dipendenza delle condizioni operative, risultati particolarmente soddisfacenti in termini di purificazione dei gas reagenti sono stati ottenuti con una lunghezza assiale del primo tratto 16a di miscelazione compresa ad esempio tra 0.5 ed 1 m. In questi casi, la lunghezza assiale del secondo tratto 16b a sezione costante è risultata essere compresa tra 0.6 e 1.2 m.

Inoltre, secondo una forma di realizzazione particolarmente preferita della presente invenzione rappresentata in figura 2, l'alimentazione nel miscelatore 16 del flusso di ammoniaca liquida viene effettuato tramite un apposito ugello 23 distributore disposto all'interno del tratto 16a del miscelatore e collegato alla linea 21a. La linea 21a è a sua volta disposta all'interno della linea 18 di alimentazione del flusso di gas reagenti, collegata con l'estremità libera del tratto 16a del miscelatore.

La parte terminale 23a dell'ugello 23 è provvista di apposite aperture o fenditure (non rappresentate) opportunamente dimensionate in modo da consentire una fuoriuscita del flusso di ammoniaca liquida sotto forma di una pluralità di getti ad alta velocità.

In altre parole, grazie all'ugello 23 è possibile sfruttare vantaggiosamente la pressione posseduta dal flusso di ammoniaca liquida proveniente dalla linea 21 di riciclo per ottenere getti ad elevata velocità che favoriscono il lavaggio del flusso di gas reagenti ed allo stesso tempo creano una compressione di tale flusso di gas reagenti all'interno del miscelatore 16.

Vantaggiosamente, grazie alle suddette caratteristiche della presente invenzione, si riesce ad ottenere non solo una riduzione delle perdite di

carico del flusso di gas reagenti durante la fase di lavaggio (purificazione) degli stessi con l'ammonia liquida, ma addirittura un aumento della pressione di tale flusso, con conseguenti sensibili risparmi energetici per la successiva compressione del gas di sintesi rispetto all'arte nota.

Nel successivo separatore 8, l'ammoniaca liquida e l'acqua vengono separate dal gas di sintesi e scaricate tramite il condotto 22, mentre i detti gas di sintesi deidratati, in uscita dalla testa 8a del separatore 8, vengono alimentati in ingresso (2a) nel secondo stadio 2 del compressore, ad una temperatura di $-20^{\circ}/-27^{\circ}\text{C}$.

Grazie a questa bassa temperatura del gas in ingresso al compressore, la potenza da esso richiesta risulta notevolmente diminuita, mentre aumenta la sua efficienza.

Inoltre l'accorgimento tecnico di impiegare un raffreddamento a bassa temperatura (19) prima del miscelatore 16, consegue il vantaggio di ridurre la quantità di ammoniaca evaporata nel gas di sintesi, di conseguenza di ridurre ulteriormente l'energia di compressione ed allo stesso tempo di migliorare la resa di conversione del reattore di sintesi rispetto all'arte nota, con tutti i vantaggi che ciò comporta.

Il gas di sintesi, compresso al prefissato valore nel secondo stadio del compressore, viene alimentato al reattore 13 di sintesi, previo riscaldamento in 15. Dal reattore 13, la miscela gassosa comprendente ammoniaca e gas non reagiti viene progressivamente raffreddata attraverso una pluralità di gruppi di raffreddamento (15, 12) ed alimentata al separatore 10. Da quest'ultimo separatore, l'ammoniaca liquida così ottenuta viene inviata allo stoccaggio, mentre il gas, in uscita dalla testa 10a di esso, viene riciclato al secondo stadio 2 del compressore.

Il trovato così concepito è suscettibile di varianti e modifiche tutte rientranti nell'ambito di protezione definito dalle seguenti rivendicazioni.

RIVENDICAZIONI

- 1. Metodo per la produzione di ammoniaca mediante reazione catalitica di gas di sintesi pressurizzato in un appropriato compressore a più stadi (1, 2), ciascuno dei quali è munito di ingresso e uscita (1a, 2a, 2b, 1b, 2c) per detto gas di sintesi, il quale
5 metodo include una fase di purificazione mediante ammoniaca liquida di detto gas di sintesi da acqua e anidride carbonica in esso contenute, caratterizzato dal fatto che detta purificazione comprende le fasi operative di:
 - 10 - predisporre un miscelatore gas-liquido (16) in comunicazione di fluido, da una parte con l'uscita (1b) di un primo stadio (1) di detto compressore o con l'uscita di uno stadio intermedio di esso e, dall'altra parte, con l'ingresso (2b) di uno stadio (2) immediatamente successivo a detto primo stadio (1) o a detto stadio intermedio, detto
15 miscelatore (16) avendo un tratto di sezione trasversale ridotta, esteso per una prefissata lunghezza assiale,
 - alimentare assialmente in detto miscelatore (16) un flusso di gas di sintesi in uscita da detto primo stadio (1) o da detto stadio intermedio contemporaneamente ad un flusso di ammoniaca liquida,
20 detti flussi essendo coassiali ed in equicorrente,
 - separare gas di sintesi sostanzialmente anidro dalla miscela di detti flussi in uscita da detto miscelatore (16) ed inviare detto gas in ingresso a detto stadio (2) successivo a detto primo stadio (1) o a detto stadio intermedio.
- 25 2. Metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto flusso di gas di sintesi viene raffreddato ad una temperatura compresa tra $+8^{\circ}/-20^{\circ}\text{C}$, prima di essere alimentato in ingresso a detto miscelatore (16).
- 30 3. Metodo secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che detto raffreddamento viene effettuato mediante un flusso di ammoniaca liquida.

4. Metodo secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che detto raffreddamento viene effettuato a monte dell'ingresso di detti flussi coassiali di gas di sintesi e di ammoniaca liquida in detto miscelatore (16).
- 5 5. Metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto flusso di ammoniaca liquida è alimentato in detto miscelatore (16) sotto forma di una pluralità di getti ad elevata velocità.
- 10 6. Metodo secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che detto flusso di ammoniaca liquida è alimentato in detto miscelatore (16) facendolo passare attraverso un ugello (23) provvisto di apposite aperture o fenditure opportunamente dimensionate.
- 15 7. Apparecchiatura per l'attuazione del metodo delle rivendicazioni da 1 a 6, comprendente un compressore a più stadi (1, 2), ciascuno dei quali è munito di ingresso e uscita (1a, 2a, 2b, 1b, 2c), caratterizzato dal fatto di comprendere un miscelatore gas-liquido (16) in comunicazione di fluido, da una parte con l'uscita (1b) di un primo stadio (1) di detto compressore o con l'uscita di uno stadio intermedio di esso e, dall'altra parte, con l'ingresso (2b) di uno stadio (2), immediatamente successivo a detto primo stadio (1) o a detto stadio intermedio, detto miscelatore (16) avendo un tratto (16a) di sezione trasversale ridotta, esteso per una prefissata lunghezza assiale.
- 20 8. Apparecchiatura secondo la rivendicazione 7, caratterizzata dal fatto che tra detto miscelatore (16) e detto stadio successivo (2) di detto compressore, è interposto un separatore (8) gas-liquido.
- 25 9. Apparecchiatura secondo la rivendicazione 8, caratterizzata dal fatto che tra detto miscelatore (16) e detto primo stadio (1) di detto compressore, è interposto almeno un gruppo di raffreddamento (19).
- 30 10. Apparecchiatura secondo la rivendicazione 7, caratterizzata dal fatto di comprendere un ugello (23) provvisto di apposite aperture o fenditure opportunamente dimensionate in comunicazione di fluido da un lato con detto un tratto (16a) di sezione trasversale ridotta di detto

miscelatore (16) e da un lato opposto con una linea (21a) di alimentazione di un flusso di ammoniacca liquida in detto miscelatore (16).

RIASSUNTO

5 Metodo per la produzione di ammoniaca mediante reazione catalitica di gas di sintesi pressurizzato in un appropriato compressore a più stadi (1, 2), ciascuno dei quali è munito di ingresso e uscita (1a, 2a, 2b, 1b, 2c) per il gas di sintesi, il quale metodo include una fase di purificazione mediante ammoniaca liquida del gas di sintesi da acqua e anidride carbonica in esso contenute

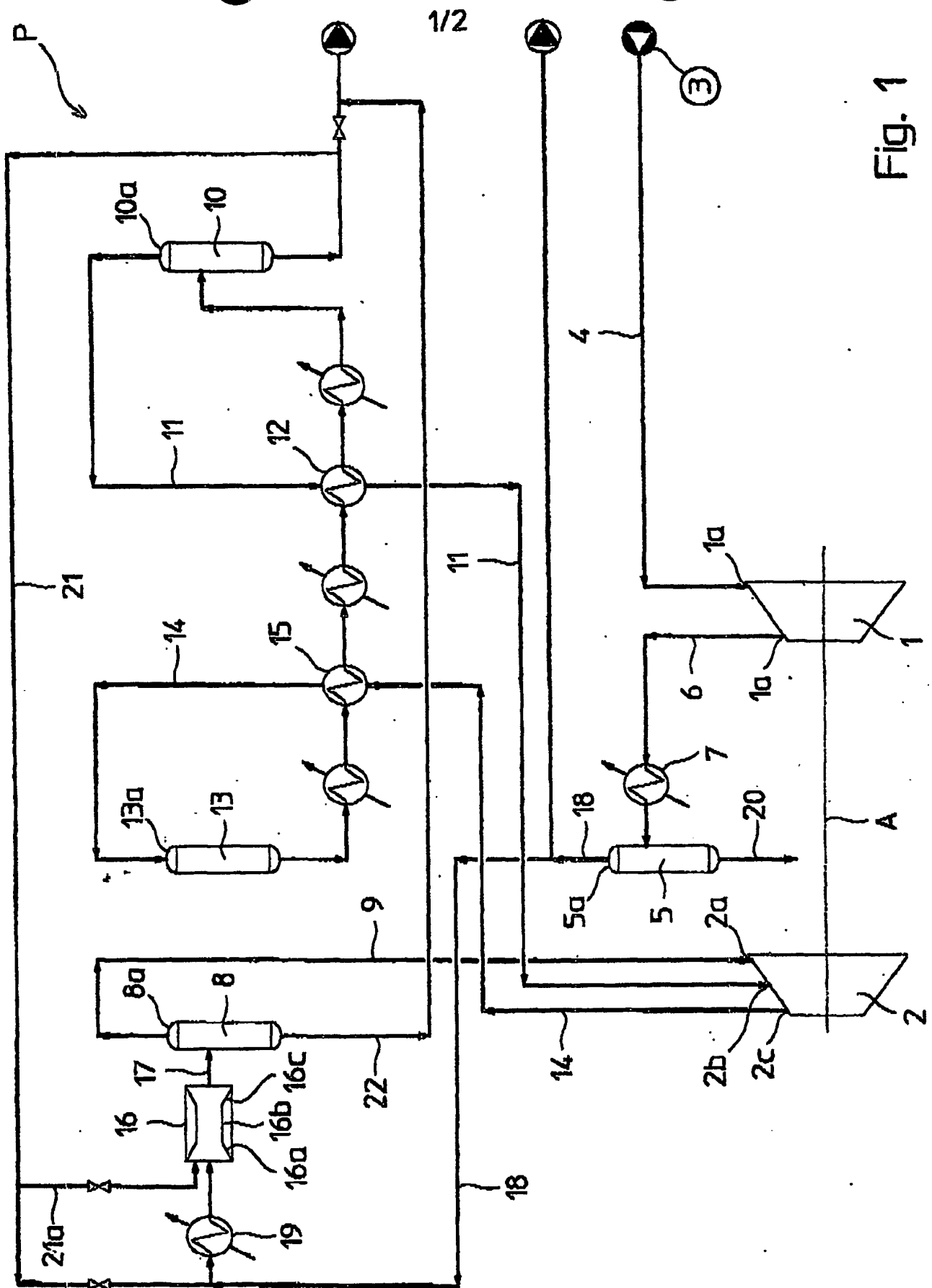


Fig. 1

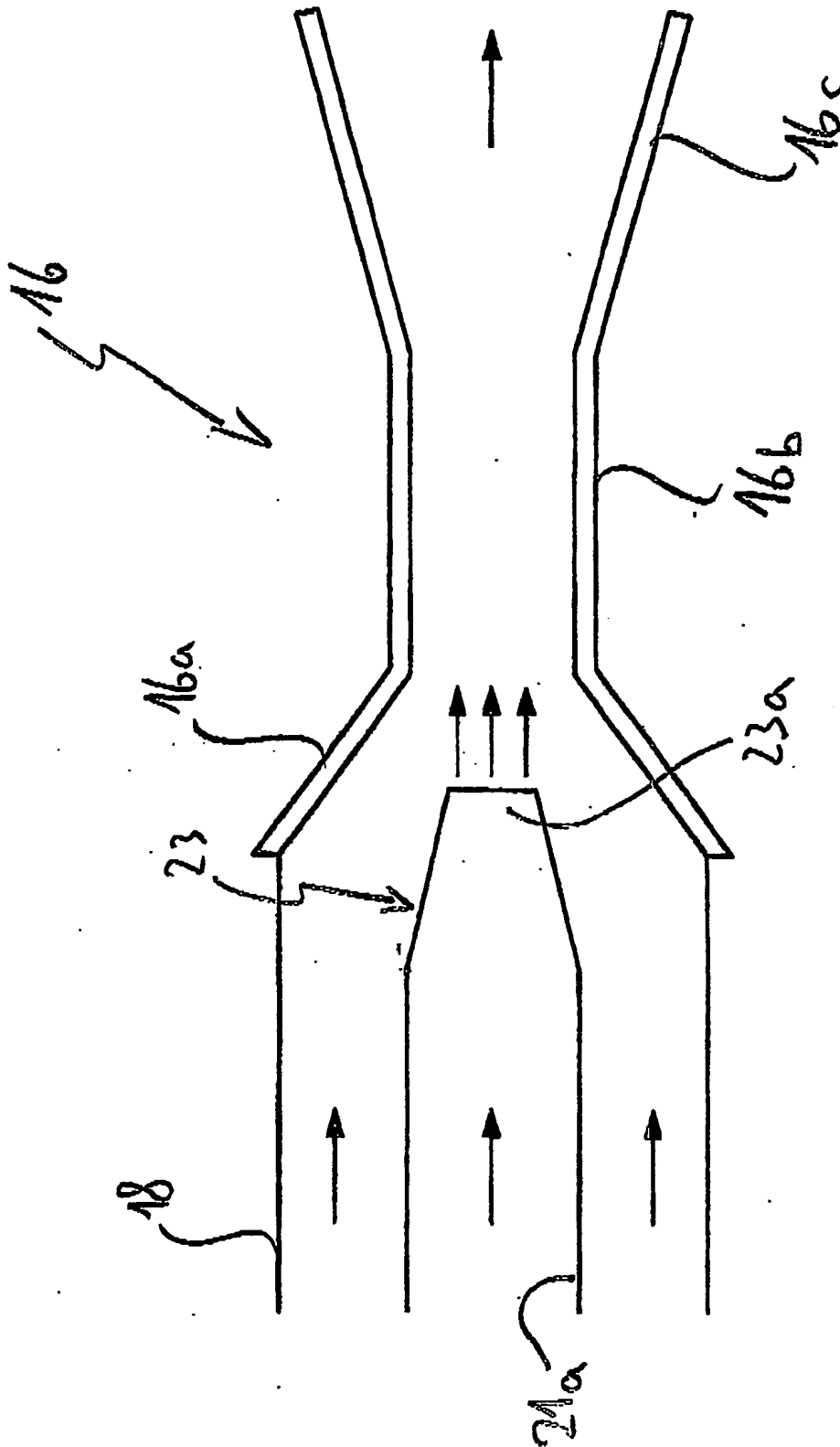


Fig. 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.